

# 基于木质生物质分级利用的组分优先分离策略\*

蒋叶涛 宋晓强 孙 勇\*\* 曾宪海 唐 兴 林 鹿\*\*

(厦门大学能源学院 厦门 361102)

**摘 要** 木质生物质是地球上最丰富的一类生物质资源,主要由碳水化合物高分子(纤维素、半纤维素)和芳族聚合物(木质素)组成。木质纤维组分的清洁高效分离,是实现多元化、高值化生物精炼的重要基础。本文首先讨论了基于分级利用的组分分离技术与基于制备纤维素乙醇的预处理技术的不同之处;其次,梳理归纳了五种木质纤维组分优先分级分离策略:纤维素优先分离,木质素优先分离,半纤维素优先分离,木质素和半纤维素优先分离以及纤维素和半纤维素优先分离;再次,基于半纤维素优先分离策略,对国内相关的产业化应用进行了评述;最后,对木质生物质组分分离技术的当下定位和发展前景进行了总结与展望,以期对木质生物质的三大组分有较全面的价值观念和利用思路,并对木质生物质精炼技术的发展提供借鉴与参考。

**关键词** 生物精炼 生物质 木质纤维素 组分分离 预处理

中图分类号: O636; TQ35; X783.5 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2017)10-1273-12

## Strategies of Prior-Fractionation for the Graded Utilization of Lignocellulose\*

Yetao Jiang, Xiaoliang Song, Yong Sun\*\*, Xianhai Zeng, Xing Tang, Lu Lin\*\*

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

**Abstract** Lignocellulosic materials contributing the large proportion to the biomass resource are mainly composed of carbohydrate polymers (cellulose, hemicellulose), and aromatic macromolecules (lignin). Pre-fractionating lignocellulose is considered as the foundational step to establish an economical and sustainable lignocellulosic biorefinery. Firstly, the distinction between lignocellulose fractionation technologies and pretreatment methods for cellulosic ethanol production is discussed. Afterwards, five prior-fractionating strategies of lignocellulose for the biorefinery process are elaborated, including cellulose-first processing, lignin-first processing, hemicellulose-first processing, lignin & hemicellulose-first processing, and cellulose & hemicellulose-first processing. And then industrial applications of hemicellulose-first processing in our country are reviewed. Ultimately, the future perspective on lignocellulose fractionation technologies are given. The aim of this review is to provide new insights into the lignocellulosic biorefinery based on the fractionating of lignocellulose.

**Key words** biorefinery; biomass; lignocellulose; fractionation; pretreatment

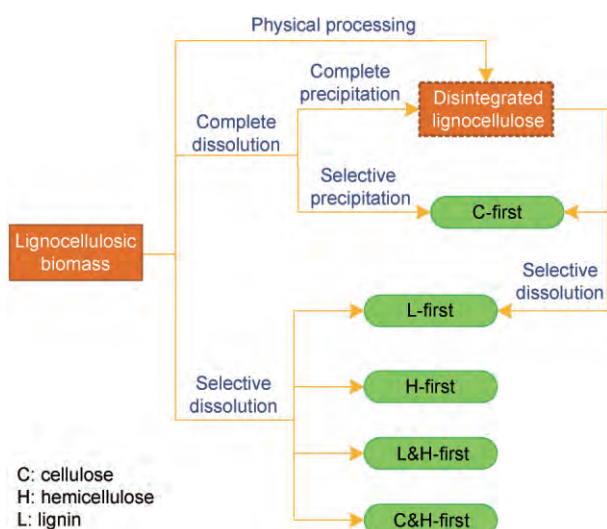
收稿: 2017 年 4 月 5 日, 收修改稿: 2017 年 6 月 21 日, 网络出版: 2017 年 10 月 24 日

\* 国家自然科学基金项目(No. 21676223, 21506177)、福建省发改委重大产业化投资项目(No. 2015489)、厦门大学校长基金(No. 20720160087, 20720160077, 20720170062)、福建省自然科学基金项目(No. 2016J01077, 2015J05034)及福建省高校青年自然基金重点项目(No. JZ160398)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21676223, 21506177), the Fujian Provincial Development and Reform Commission, China (No. 2015489), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 20720160087, 20720160077, 20720170062), the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (No. 2016J01077, 2015J05034), and the Education Department of Fujian Province (No. JZ160398).

\*\* Corresponding author e-mail: sunyong@xmu.edu.cn (Yong Sun); lulin@xmu.edu.cn (Lu Lin).

http://www.progchem.ac.cn Progress in Chemistry, 2017, 29(10): 1273~1284



## Contents

- 1 Introduction
- 2 The similarity and difference between lignocellulose pretreatment and fractionation
- 3 Prior-fractionating strategies of lignocellulose for biorefinery
  - 3.1 Cellulose-first processing
  - 3.2 Lignin-first processing
  - 3.3 Hemicellulose-first processing
  - 3.4 Lignin & hemicellulose-first processing
  - 3.5 Cellulose & hemicellulose-first processing
- 4 Industrial cases of hemicellulose-first strategy
  - 4.1 Co-production of dissolving pulp and xylitol/furfural
  - 4.2 Co-production of citric acid and xylitol/arabinose
  - 4.3 Co-production of xylooligosaccharide and lignocellulosic ethanol
  - 4.4 Co-production of furfural and ethanol
  - 4.5 Co-production of vehicle fuels and chemicals
- 5 Conclusion

## 1 引言

早期人类将生物质资源当作主要的生活资料;而今,使用化石资源引发的环境问题以及其自身的不可持续性,促使人们把目光再次聚焦到生物质资源。从生物质到化石资源,再从化石资源转向生物质,是一个更高级别的螺旋式上升过程,而非简单的回归。类比现代石油化工精炼工艺,人们提出了“生物精炼”的概念<sup>[1,2]</sup>,即以生物质为原料,基于“绿色、低碳、清洁、可再生”的理念,研究开发出既能替代化石资源,又能满足人们生活需求的生物基

能源、材料和制品等。

木质生物质是地球上最广泛易得且含量最丰富的可再生资源,木质纤维是木质生物质细胞壁最主要的成分,其次级结构成分又分为纤维素、半纤维素和木质素,三者之和往往占到木质生物质干重的90%以上<sup>[3]</sup>。目前开发的木质生物质利用技术,主要是围绕木质纤维的纤维素部分展开,如传统的制浆造纸业<sup>[4]</sup>和“第二代”燃料乙醇技术<sup>[5]</sup>。只关注纤维素单一组分的利用方式,往往顾此失彼,这样客观上既造成了资源的浪费,也使得工艺的经济性和绿色性大打折扣。近来,随着“生物精炼”技术的快速发展和相关产业实践,人们普遍意识到,推进木质纤维的不同化学组分进行分级分离,并根据各组分特性与动态的市场需求,进行差别化的高值转化利用,才是实现木质生物质利用产业化的有效途径。这一理念的不断传播和深化,也为现有的制浆以及纤维素乙醇工业可持续发展提供了新的契机<sup>[6,7]</sup>。

本综述将重点介绍基于分级利用的木质纤维组分分离技术。首先,对着眼于促进纤维素糖化发酵的预处理技术与基于分级利用的木质纤维组分分离技术进行了辨析。接着,从木质生物质三大组分优先分离顺序的角度,对各种木质生物质组分分离体系予以梳理和总结。然后,对生物质组分分离技术的当下定位和发展前景进行了总结与展望。

## 2 预处理技术与组分分离技术异同点

由于生物质存在天然的抗降解结构屏障,预处理是木质生物质转化为燃料乙醇的关键步骤。国内外关于研究生物质预处理的文献报道非常之多,如图1所示,现已发展了包括热化学处理、机械处理、酶处理和物理化学协同处理在内的多种生物质预处理方法,已有多篇综述对现有的预处理方法进行了总结<sup>[8~10]</sup>;同时,这些综述文章也都指出,目前的预处理方法多存在诸如成本偏高、过程污染较重或原料普适性差等问题,限制了相应的产业化应用。

基于纤维素乙醇的预处理技术和木质生物质组分分离技术在技术原理上有交叉,有研究者把生物质组分分离技术作为预处理手段以提高纤维素酶解效率<sup>[11]</sup>;也有研究者认为,只要纤维素能从紧密的细胞壁中解离出来,预处理原料中的木质素存在与否并不构成对纤维素的酶解影响,过分脱木质素对于纤维素酶解没有太大的积极作用<sup>[12]</sup>。更有报道提出,提高纤维素的可及性比脱除木质素更重要<sup>[13]</sup>,例如,氨水浸泡法( Soaking in Aqueous

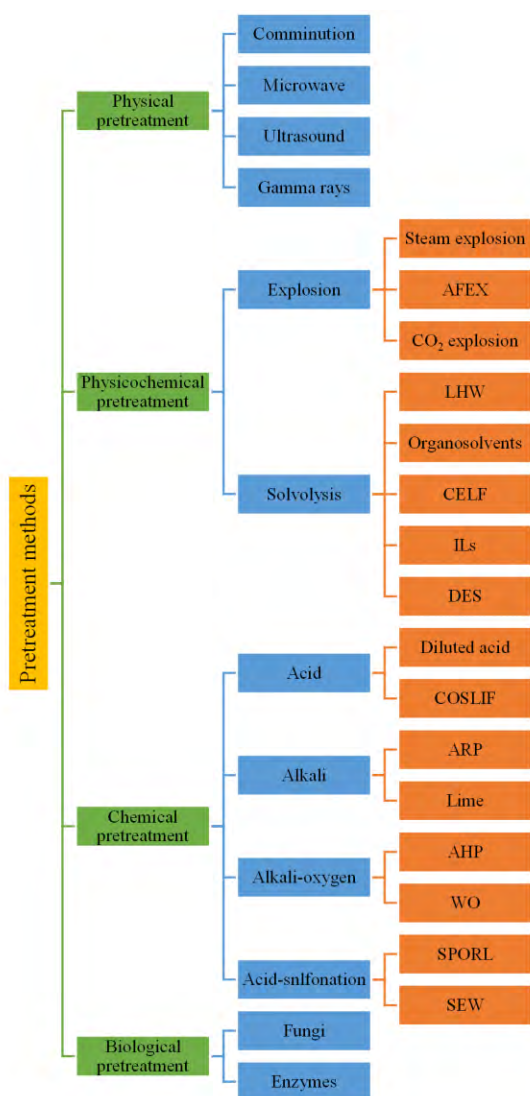


图1 基于制备纤维素乙醇的各种生物质预处理技术<sup>[8-10]</sup>

Fig. 1 Various pretreatment methods of lignocellulose for cellulosic-ethanol production<sup>[8-10]</sup>

Ammonia, SAA) 能脱除大部分木质素 (AIL 含量 10.0%) 残余木质素的阻碍作用仍然很大; 磷酸丙酮法 (Cellulose Solvent- and Organic Solvent-Based Lignocellulose Fractionation, COSLIF) 虽然木质素保留率较高 (AIL 含量 24.6%) ,但对后续酶水解抑制作用却不明显。分析表明 COSLIF 完全破坏了木质生物质的细胞壁,使得纤维素酶对纤维素的可达效率增加了 16 倍,而 SAA 仅仅提高了 1.4 倍<sup>[13]</sup>。这可能是因为,影响纤维素酶解过程的有结晶度、聚合度、可达表面积、木质素抑制和半纤维素外壳等多方面因素,脱木质素只是便于纤维素酶解的一个方面。而对于纤维素酶解来说,各组分内和组分间连接的“拆分”甚至比组分间的“分离”更重要。

可见,基于纤维素乙醇的预处理技术与木质生物质组分分离技术既有联系,又有区别。一方面,对于以纤维素乙醇生产为主的工艺来说,强调组分分离的预处理手段未必经济,当然也不是必须的;另一方面,考虑到单一产品的风险,纤维素乙醇产业也应该考虑综合利用的路线<sup>[14]</sup>。对本来就定位多元化综合利用的木质生物质组分分离技术来说,纤维素乙醇只是可能的产品线的一种,木质生物质组分分离技术的可行性应该结合下游产品开发和市场需求进行更加灵活而全面的评价。此外,当预处理过程不涉及组分分离时,也可以把纤维素乙醇生产的酶解糖化步骤看作一种分离纤维素组分的方法,这里不再赘述。

### 3 优先分级分离选择

从原料的角度分析,裸子植物和被子植物的组分性质差异较大,可能采取的分离工艺不同;从各分离组分的下游产品上溯,可能采取的分离工艺也不同。以半纤维素组分为例,软木主要是六碳糖骨架,硬木则是五碳糖骨架,木聚糖抗碱性较强,而葡甘聚糖在碱性条件下会降解<sup>[15]</sup>。所以对软木生物质来说,碱预处理提取半纤维素不合适,水热处理则比较理想<sup>[16]</sup>。以纤维组分为例,农业废弃物的纤维较短,强度差,不适用力学性能要求较高的纤维素材料领域;如果目标产物为小分子化合物,如液体燃料、平台化合物等,就要尽可能在实现组分分离的同时,积极构建糖平台和芳香化合物平台<sup>[17]</sup>,组分分离策略也就多基于化学法。综合来说,所采取分离策略要结合原料特性和生物精炼产品进行优选。

从分离体系选择的角度分析,木质生物质三大组分都是天然大分子,难溶于水和一般的有机溶剂,欲实现生物质某一组分在常规溶剂中的溶解,就需要通过改变官能团以提高相似相溶性、降低分子量以提高该组分在溶剂体系的溶解度,这往往需要较为剧烈的化学过程,且使得所分离组分有较大的性质变化。因此,基于常规溶剂体系的分离策略,需要思考以下几个问题:所需反应条件是否容易实现,所用化学试剂能否回收利用,所分离组分的存在形式是否便于下游转化利用,所涉及过程是否绿色? 另一种思路是寻找新型的能直接溶解生物质组分的溶剂体系,如最近广受关注的离子液体和低共熔溶剂<sup>[18,19]</sup>。

不涉及组分分离的处理过程,如溶解后析出、物理研磨、爆破等,可以看作是便于木质生物质组分分



离的预处理步骤,这里不展开介绍。生物质是固体,当涉及到组分分离时,必然是选择性地从固形物溶出某一种或两种组分;或者是,完全溶解固形物后,再选择性地析出某一种或两种组分。由于原料的复杂性和分离方法的多样性,明确木质纤维组分优先分离策略,就显得尤为重要,因此笔者梳理归纳了五种木质纤维组分优先分级分离策略:纤维素优先分离、木质素优先分离、半纤维素优先分离、木质素和半纤维素优先分离以及纤维素和半纤维素优先分离,以期为木质生物质分级利用提供参考。

### 3.1 纤维素优先分离策略

#### 3.1.1 离子液体法

离子液体用于生物质预处理<sup>[20~22]</sup>及其转化利用<sup>[23,24]</sup>的综述报道很多。当离子液体的溶解过程对各组分没有选择性时,就需借助一定的反溶剂,在再生过程实现对各组分选择性析出,进而实现组分的有效分离。一般地,再生析出的是富含纤维素的部分,所以把该法归为“Cellulose-first”策略。通过离子液体溶解后,再选择性析出,得到以纤维素为主、部分半纤维素和木质素的混合组分。通过溶解再生处理,组分结构破坏,可实现木质素的常规有机溶剂溶出和半纤维素的碱溶液溶解分离,达到生物质各分离组分分离纯化的目的。

Yang等<sup>[25]</sup>发现球磨的竹粉可以完全溶于离子液体[Amim]Cl;加入水作反溶剂,纤维素完全析出,同时伴随半纤维素和木质素的部分析出;用稀碱水溶液处理析出固形物,可以部分抽提半纤维素和木质素,再用碱醇溶液进一步提取,可以得到较纯的纤维素组分。将含有半纤维素和木质素的溶液调节至pH=5,经浓缩、醇沉,回收半纤维素,进一步将溶液调至强酸性,得木质素沉淀;抽提液经前述类似步骤,可依次回收半纤维素和木质素。当加入反溶剂为3%的氢氧化钠水溶液时,能保持半纤维素和木质素仍溶解在溶液中,析出纯度相对较高的纤维素组分;用“醇沉酸析法”即可从离子液体溶液中分别回收半纤维素和木质素(图2)<sup>[26]</sup>。当加入的反溶剂为稀碱水溶液时,溶液和析出固体部分都会混有半纤维素,需要分别进一步进行半纤维素分离,以实现各组分的彻底分离<sup>[27]</sup>。以丙酮和水的复合溶液为反溶剂则能较为彻底的沉淀出纤维素和半纤维素部分,再蒸发回收有机溶剂后,可从离子液体中沉淀木质素部分,避免向离子液体中引入杂盐,有利于离子液体的回收利用<sup>[28,29]</sup>。而当乙腈作反溶剂时,Leskinen等<sup>[30,31]</sup>发现了不同的分离现象,得到的各

分离组分主要是分子量的不同而非化学结构,除溶剂效应外,这一结果主要是由于原料含有较高的LCC键所致。

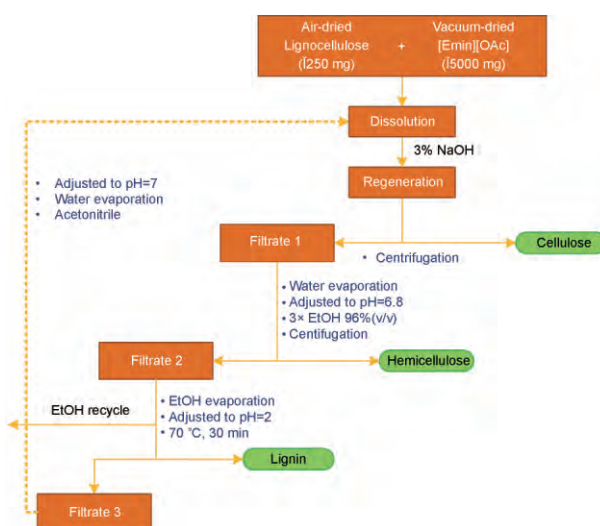


图2 基于离子液体的木质生物质组分分离方法<sup>[26]</sup>

Fig. 2 Fractionation method for lignocellulosic biomass using ionic liquids<sup>[26]</sup>

由于较强的酸性,质子型离子液体在溶解生物质方面效率更高,还可以承受较高浓度水的影响,但半纤维素在溶解过程中会水解为小分子单糖,这增加了半纤维素组分和离子液体的分离难度<sup>[32]</sup>。而碱性离子液体对木质素有部分解聚作用,对木质素的溶解有更好的选择性,但这也使得木质素很难从该类离子液体中再生出来<sup>[33]</sup>。da Costa Lopes等<sup>[34]</sup>首次报道了用树脂吸附分离木质素酚类降解产物,并用超临界二氧化碳萃取残余的离子液体,为离子液体纯化回收提供了参考。

#### 3.1.2 干燥分选法

目前,生物质组分分离过程几乎都会消耗化学品,单一物理法用于木质生物质组分分离的报道较少。结合现有的干燥技术,Barakat等尝试了用纯物理手段分离生物质组分<sup>[35,36]</sup>。稻壳原料先经超细破碎,再分别用涡轮分级机(采用涡轮分级技术 Turbo-Fractionation Technology, TF-T)和静电分选腔(采用静电分选技术 Electrostatic Fractionation Technology, EF-T)进行分选,分离得到的稻壳组分酶解效率明显提高<sup>[36]</sup>。TF-T靠颗粒大小和密度不同实现分离,EF-T则根据颗粒表面电荷和化学组成不同进行分选。静电分选腔的阴极吸附带正电荷的颗粒,主要是松散的结晶纤维素、木质素-木聚糖复合物和含灰分物质,而阳极则吸附带负电荷的颗粒,

主要是无定形态的纤维素部分<sup>[35]</sup>。

### 3.2 木质素优先分离策略

#### 3.2.1 催化还原降解法

有研究者认为, 碳水化合物的碳氢含量较低, 不一定适合作生物燃料, 而木质素的含氧量较低, 热值更高, 更具有作燃料替代品的潜质<sup>[6]</sup>。基于此, 有两大难关需要攻克<sup>[17]</sup>: 1) 打破细胞壁天然屏障获得糖类和酚类中间体; 2) 降低中间体含氧量以获得热值高、稳定性好燃料。化学催化还原法( Reductive Catalytic Fractionation, RCF) 较好地突破这两个关卡。通过 RCF 能实现木质素的同步分离和降解, 进而得到以低聚物为主的木质素油品和以碳水化合物为主的浆粕, 为木质素组分的进一步转化利用提供

了良好的基础<sup>[37]</sup>。以木质素去除率和碳水化合物保留率为指标, Schutyser 等<sup>[38]</sup>系统探究了溶剂效应, 发现甲醇和乙二醇均有优异的选择性, 而乙二醇尽管有更低的操作压力, 但在产品分离和溶剂回收方面均较难实现。使用 Pd/C 催化剂, 能显著提高木质素降解产物的羟基含量<sup>[39]</sup>。非贵金属镍基催化剂处理玉米秸秆也取得了令人满意的效果<sup>[40]</sup>。三氟甲磺酸和 Pd/C 的协同串联催化, 能进一步提高木质素单体得率<sup>[41]</sup>。加入少量磷酸, 可提高组分分离效率, 还能使纤维素和半纤维素组分更为彻底地分离, 分别得到高纯度纤维素浆粕和半纤维素糖醇, 该法有效实现了三大组分的分离和分别转化利用( 图3) <sup>[42]</sup>。

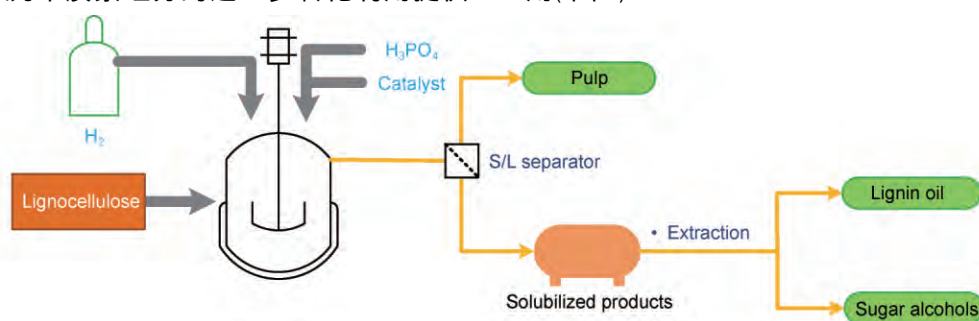


图3 磷酸改进的催化还原法用于生物质组分分离<sup>[42]</sup>

Fig. 3  $H_3PO_4$  modified reductive catalytic fractionation of lignocellulose<sup>[42]</sup>

一方面, 直接降解原本生物质中的木质素, 反应效率低, 催化剂分离回收难, 而经组分分离得到的木质素普遍存在反应活性低而影响后续应用的问题。Li 等<sup>[43]</sup>通过基因改良提高了S型木质素比例, 减少了木质素惰性C—C键连接形式, 加之以甲醛作为木质素断键基团的稳定剂, 避免提取过程中C—C键的聚合, 使得从木材中提取的木质素转化为单酚的得率可以达到78%, 接近理论值。另一方面, 木质素与分离体系的高效分离也是难题。Motagamwala 等<sup>[44]</sup>发现新型生物基化合物 $\gamma$ -戊内酯和某些溶剂复配, 在加热条件下能溶解生物质, 冷却后又能自动分层, 得到含有碳水化合物的水相和含有 $\gamma$ -戊内酯有机溶剂相, 同时自动析出木质素。影响该分离过程的主要因素有复配溶剂种类和反应温度, 能与 $\gamma$ -戊内酯不互溶的有机溶剂大都可作为复配溶剂, 其中又以苯和甲苯分离效果好, 碳水化合物收率高; 不同反应温度得到的碳水化合物组分会以不同的产物形式存在, 120~140℃, 碳水化合物主要以纤维素和半纤维素低聚糖形式存在, 160℃以上, 则主要为单糖和单糖降解产物<sup>[44]</sup>。

#### 3.2.2 离子液体选择性提取法

由于具有较强的极性和氢键形成能力, 离子液体对木质生物质各组分有着特殊的溶解性质, 过程相对温和简单, 在生物质组分溶解分离方面有较大的潜力, 日益成为研究热点。当然, 也不是所有的离子液体都具有溶解生物质的能力, 即使有溶解性, 也存在选择性差异。“Lignin-first”组分分离策略的原则是对木质素有特定溶解性而不溶纤维素和半纤维素。如3.1.1所述, 有些溶解过程对三组分没有选择性, 通过加入合适的反溶剂, 也可以实现木质纤维素组分的选择性分离。

Lee 等<sup>[45]</sup>发现1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐对木材生物质中的木质素有较理想的溶解效果。Fu 等<sup>[46]</sup>同样优选该离子液体用于麦草木质素的提取, 优化条件下能溶解一半以上的酸不溶木质素。基于二甲苯磺酸钠在制浆领域的应用, Tan 等<sup>[47]</sup>将阴离子改为烷基苯磺酸, 阳离子同样是1-乙基-3-甲基咪唑, 在木质素提取过程中能部分解聚木质素, 进而提高木质素溶出率, 当然不可避免地溶出部分碳水化合物。离子液体[Bmim]Ace和[Emim]Ace可以很

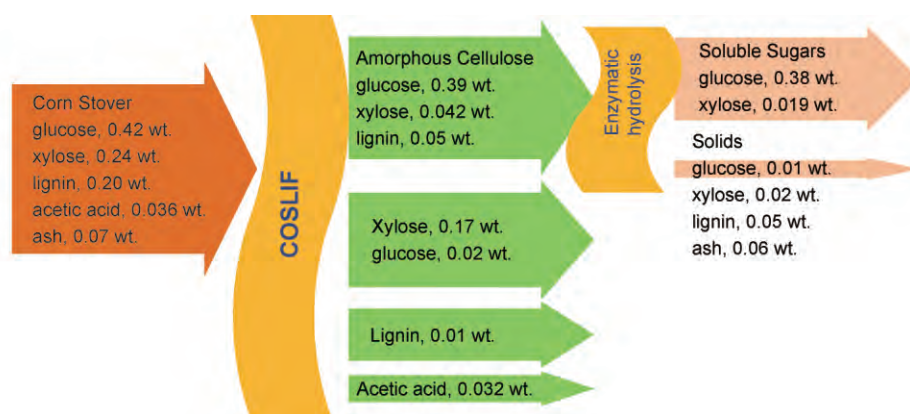


图4 磷酸丙酮法用于生物质组分分离<sup>[58]</sup>

Fig. 4 Using COSLIF for lignocellulose fractionation<sup>[58]</sup>

好地溶解木质素而不溶解纤维,加入少量助溶剂DMSO能将木质素溶出率由38%提高至56%<sup>[48]</sup>。Achinivu等<sup>[49]</sup>合成了三种质子型离子液体[Py]Ac、[Mim]Ac和[Pyrr]Ac,对木质素均有优异的溶解性能,而纤维素溶解度都小于1%,其中,[Pyrr]Ac具有更高的木质素提取效率,但也发现对木聚糖同样有很好的溶解性。

咪唑类离子液体普遍价格偏贵,应用于提取木质素选择性也较差,需要进一步优化和寻找价廉效优的溶解体系。Castro等<sup>[50]</sup>通过调整甲醇与[C<sub>2</sub>mim]OAc复配体系比例,可以选择性地优先溶出木质素,再溶出纤维素,进而实现三大组分的全分离。有一类特殊的离子液体——可调控离子液体(Switchable Ionic Liquids, SILs),其中一部分由脒/醇或胍/醇构成,另一部分由气体参与<sup>[51,52]</sup>,可以用酸性气体(如CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>等)作为分子开关,很容易实现离子液体与生物质组分的分离<sup>[53]</sup>。由于SILs可调控性强,可选择性提取半纤维素<sup>[54]</sup>或木质素<sup>[55]</sup>。Hou等<sup>[56]</sup>报道了相对廉价且易于制备的胆碱氨基酸离子液体[Ch][AA],均表现出良好的木质素溶解选择性,尤其是[Ch][Lys]。最近,Zhang等<sup>[57]</sup>报道了更为廉价易得的低共熔溶剂用于选择性抽提木质素,其中多元醇/氯化胆碱性能最优。

### 3.2.3 全溶再生法

生物质在某些特殊溶剂体系中能够完全溶解,加入反溶剂后又能较为彻底地析出,虽然三大组分仍混在一起,却有效破坏了各组分间的连接键和结构,便于进一步组分分离。磷酸丙酮法是一种无机酸和有机溶剂结合的生物物质组分分离方法(图4)<sup>[58,59]</sup>。该法用浓度大于83%的磷酸溶解碳水化合物和部分木质素,再加入丙酮终止反应,析出无定

形态固体,再分别用丙酮和水洗去木质素和半纤维素。该方法显著破坏了木质纤维的结晶度,极大提高了酶解效率,且用到的丙酮和磷酸均可回收。张俐娜等首先报道了氢氧化钠/尿素能在低温条件下溶解纤维素,Li等<sup>[60]</sup>发现将球磨醇提后的生物质用7% NaOH/12% 尿素溶解,硫酸中和再生后,再依次用95%乙醇和二氧六环溶出木质素,用DMSO溶出半纤维素。

## 3.3 半纤维素优先分离策略

### 3.3.1 稀酸法

酸性条件下水热处理木质生物质,可以适当水解进而溶出半纤维素。Papatheofanous等<sup>[61]</sup>首先用稀硫酸水溶液加热回流,可分离出50%的半纤维素;再用硫酸乙醇加热回流,溶出大部分木质素(>70%)和极少部分纤维素,最终得到浆状纤维。由于酸性强,用无机酸水解分离半纤维素的效率高,产物以单糖和糠醛类物质为主,但同时也容易水解纤维素部分,使半纤维素产品进一步降解或形成聚合副产物,进而降低组分分离选择性和半纤维素产品收率<sup>[62,63]</sup>。因此,无机强酸主要用于催化半纤维素制备糠醛,Cai等<sup>[64]</sup>对基于糠醛生产的生物精炼进行了综述和展望。而酸性较弱的有机酸用于半纤维素分离具有更好的选择性,如甲酸<sup>[65]</sup>、乙酸<sup>[66]</sup>,Kim等<sup>[67]</sup>还发现乙酸辅助的水热处理生物质能有效避免发酵抑制物的产生。

### 3.3.2 水热法

由于半纤维素侧链含有一定量乙酰基,可以在高温液态水中释放乙酸,实现自催化水解溶出半纤维素。由于无需额外加入酸,且整个处理过程酸性较弱,对设备腐蚀影响小,工艺过程也清洁简单。分离的半纤维素主要以木聚糖的形式存在,可以进一



步酶解制备高附加值低聚木糖<sup>[68,69]</sup>。Cabeza 等<sup>[70]</sup>将碳水化合物分成四类: 稳定纤维素、稳定半纤维素、不稳定纤维素以及不稳定半纤维素, 并于连续管式炉中系统探讨了反应温度和液体流速对提取半纤维素的影响, 发现在较低温度下, 温度的影响大于流速; 温度较高时, 流速也有很大影响; 过高温水热处理, 稳定的纤维素和半纤维素同样会降解。高温液态水的提取速率较慢, 一般需要较高的温度和较长的时间, 这样不可避免地造成半纤维素降解。如对生物质的结构进行预处理, 松散生物质组分结构, 提高酸性溶液的渗透性, 可能提高半纤维素分离效率和选择性。Chen 等<sup>[71]</sup>用蒸气爆破法处理小麦秆后, 再依次用水提和醇提, 分别得到 80% 的半纤维素和 75% 的木质素, 纤维素的回收率也有 94%。

### 3.4 半纤维素和木质素优先分离策略

#### 3.4.1 酸-有机溶剂法

酸-水法主要用于提取半纤维素, 有机溶剂法则选择性提取木质素, 而酸-有机溶剂法则能同步提取半纤维素和木质素。Nguyen 等<sup>[72]</sup>用 THF: 水: 硫酸 (1:1:0.5%) 处理生物质, 可溶出大部分半纤维素和木质素, 在较低的纤维素酶加入量条件下, 七日糖化得率由单一酸预处理的 50% 左右提升至大于 90%。Klamrassamee 等<sup>[73,74]</sup>发现, 与无机酸相比, 往甲基叔丁基醚、甲醇与水的复配溶剂 (MIBK: methanol: water = 25: 42: 33) 中加入固体酸  $\text{AC-H}_3\text{PO}_4$  的单糖回收率高达 91.8%, 而加入稀硫酸只有 86.1%。Grande 等<sup>[75,76]</sup>开发了“OrganoCat Process”, 基于水和 2-甲基四氢呋喃构成的双相体系用于木质生物质组分分离, 在 80~140 °C 草酸催化下, 半纤维素和木质素能分别溶于水相和有机相, 实现三大组分同步分离 (图 5)。可以按如上所述, 一步实现 OrganoCat Process, 也可将 OrganoCat Process 分两步。因为不需考虑与水是否分层, 两步 OrganoCat Process 的木质素萃取剂选择范围更广, 却也失去了半纤维素和木质素同步溶出的协同效应, 因此, 两步 OrganoCat Process 的分离效率要低一些<sup>[77]</sup>。

Zhang 等<sup>[78]</sup>用含 0.2% HCl 的 88% 甲酸在 60 °C 条件下处理生物质一定时间, 可以溶出木质素和半纤维素, 再经简单固液分离, 可实现与纤维素组分的分离。甲酸溶液可以通过蒸馏回收, 而溶解在甲酸中的半纤维素主要以水溶性寡聚糖或单糖的形式存在, 蒸馏后得到的固体经水洗, 可进一步实现木质素和半纤维素的分离。该法得到的木质素以甲酰

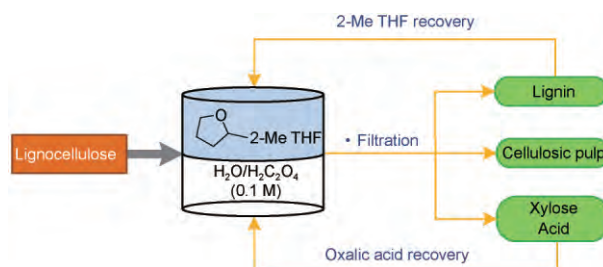


图 5 酸-有机溶剂一步催化法用于生物质组分分离<sup>[76]</sup>

Fig.5 OrganoCat Process for lignocellulose fractionation<sup>[76]</sup>

化的形式存在, 更有利于后续转化利用。

亚硫酸盐具有优异的亲核性, 能加速木质素溶出。Zhu 等<sup>[79]</sup>开发了基于水相的酸性亚硫酸盐蒸煮法 (Sulfite Pretreatment to Overcome Recalcitrance Of Lignocellulose, SPORL) 用于生物质预处理, 经该法处理的生物质再盘磨, 能显著降低盘磨能耗, 且产生的发酵抑制物含量很低。蒸煮液通过膜分离可分别得到半纤维素和木质素磺酸盐。Iakovlev 等<sup>[80,81]</sup>报道了二氧化硫-乙醇-水法 ( $\text{SO}_2$ -Ethanol-Water, SEW) 体系能高效地脱除木质素和半纤维素。生物质用 SEW 处理完后, 95%~97% 的二氧化硫仍保留在液相中, 可以通过简单蒸馏回用, 整个过程能较好地控制硫化物排放。二氧化硫强化的有机溶剂法, 可控性比较强, 原料适应性广, 特别适合处理木质素含量偏高的软木生物质, 只是需要严格控制可能的硫污染。

#### 3.4.2 碱-有机溶剂法

单用有机溶剂对木质生物质组分分离效果有限, 一般要加入助催化剂, 如 3.4.1 所述的酸, 也有报道加入碱土金属中性盐可以促进脱木质素<sup>[82]</sup>。而碱性多元醇联合螺旋挤压法 (Alkaline Polyol Pulping, AlkaPolP) (图 6), 也有着良好的同步脱木质素和半纤维素的效果, 该过程在常压下进行, 有利于操作和控制, 适用于包括软木、硬木、禾本科植物和树皮在内的多种生物质<sup>[83,84]</sup>。在 AlkaPolP 处理过程中, 半纤维素和木质素降解严重, 而通过漆酶催化木质素聚合可以提高木质素回收率。经醋酸沉淀后溶液中仍存在少量的木质素降解产物, 可通过吸附法分离。剩下的液体中主要含有各种有机酸盐, 通过电渗析实现碱的再生与有机酸的分离。有机酸溶液通过加入乙醇和无机酸催化酯化, 形成的低沸点甲酸乙酯和乙酸乙酯可通过蒸馏回收, 乙酸乙酯分解产生的乙醇和乙酸可在整个工艺过程中循环使用。剩余部分会分层, 得到混合有机酸酯的有机相和含无机酸的水

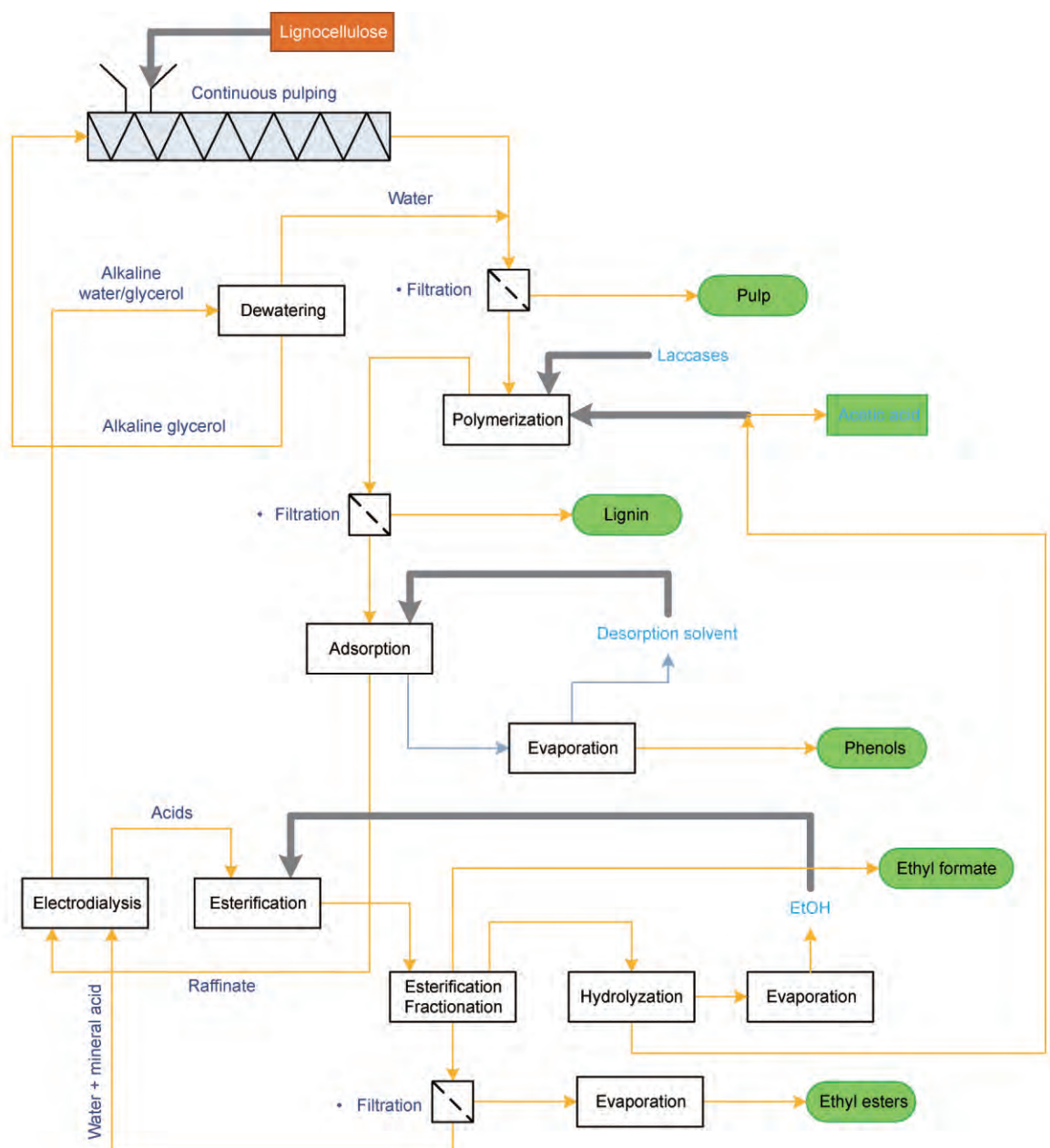


图6 碱性多元醇联合螺旋挤压法用于木质生物质组分分离<sup>[84]</sup>

Fig. 6 Fractionating of lignocellulose by Alkaline Polyol Pulping<sup>[84]</sup>

相经两相分离的有机酸乙酯可再通过蒸馏得到各纯化组分,含无机酸的水相则送入电渗析段循环使用<sup>[84]</sup>。

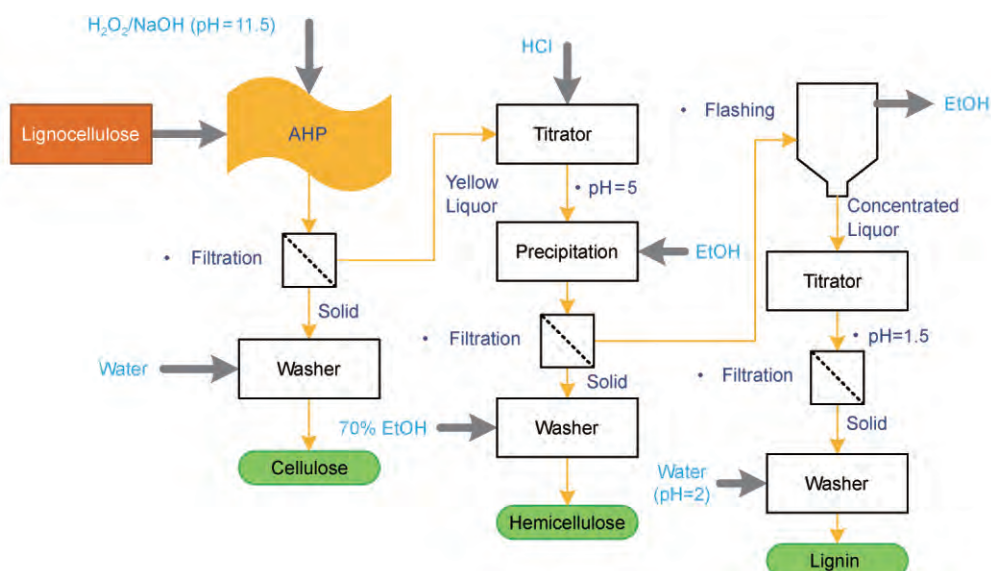
### 3.4.3 碱性过氧化氢法

Zhu 等<sup>[85]</sup>用 12% 的 NaOH 在 120 °C 处理油茶壳 150 min,得到纤维素固形物和木质素木聚糖溶液,纤维素组分用于糖化发酵制备乙醇。含有木质素和半纤维素的液体部分,先用酶催化制备低聚木糖,再对分离出低聚木糖的溶液中的木质素进行氧化处理,获得香兰素。这样实现了木质生物质各组分分别高值化利用的生物精炼思想,即“纤维素制备乙醇、半纤维素

制备低聚木糖、木质素制备香兰素”。

浓碱蒸煮能较为清洁高效地分离半纤维素和木质素,但分离过程中半纤维素降解严重,酸性产物多、碱用量大,这都限制了该法的应用。而过氧化氢在合适的碱性条件下,能有效分离三大组分,且反应条件温和、耗碱量低<sup>[86]</sup>。如图 7 所示,Su 等<sup>[87]</sup>在 pH = 11.5、温度为 50 °C 条件下,用过氧化氢法处理玉米芯,同步溶出半纤维素和木质素;再用盐酸调节 pH = 5,加入乙醇沉淀半纤维素;再通过闪蒸回收乙醇,浓缩的液体部分进一步加酸调节至 pH = 1.5,回收木质素。



图7 碱性过氧化氢用于木质生物质组分分离<sup>[87]</sup>

**Fig. 7** Fractional pretreatment of lignocellulose by alkaline hydrogen peroxide<sup>[87]</sup>

### 3.5 纤维素和半纤维素优先分离策略

### 3.5.1 浓稀酸两步法

由于木质素组分以酸不溶木质素居多,即 Klason 木质素。纤维素和半纤维素的同步分离的思路,是把碳水化合物在酸性条件下水解成水溶性糖(如寡糖、单糖)或进一步反应生成化学品(如糠醛、乙酰丙酸),进而实现与木质素组分的分离。浓稀酸两步水解已经成为美国可再生能源实验室测定木质生物质三大组分含量的标准方法<sup>[88]</sup>。Wijaya 等<sup>[89]</sup>系统考察了不同硫酸浓度(65 wt%~80 wt%)、水解温度(80~100℃)和时间(0~2 h)以及生物质类型(橡木、松木、空果串)对糖回收率的影响。在优选的条件下,糖回收率在 78%~96%;同时也证实了浓酸处理步骤破坏纤维素晶体结构对提高糖回收率起到重要作用。Käldström 等<sup>[90]</sup>则利用物理碾磨辅助酸催化法制得水溶性糖类和木质素(图 8),该法糖回收率更高,葡萄糖多以单糖和二糖的形式存在,糠醛和 5-羟甲基糠醛积累很少。

### 3.5.2 全化学催化转化

生物质的转化利用方法通常都是化学法和生物法相结合。在纤维素乙醇生产过程中,酶催化糖化方法因其反应条件温和而被普遍采用,但纤维素酶解效率至今仍不令人满意。鉴于生物法的处理效率普遍偏低,Hayes 等<sup>[91]</sup>提出全过程化学法生物精炼的工艺,能联产生物基化学品(乙酰丙酸、糠醛、甲酸)和生物炭;尽管纤维素酸水解和单糖转化都是一级反应,但前者反应速率明显较快,Hayes 等据此提

化学进展, 2017, 29(10): 1273 ~ 1284

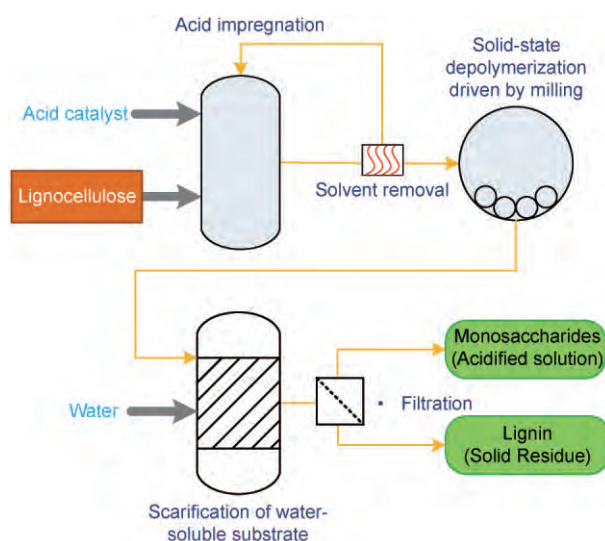


图8 物理协同酸催化法用于生物质组分分离<sup>[90]</sup>

**Fig. 8** Mechanocatalytic method for lignocellulose fractionation<sup>[90]</sup>

出 若把反应分为两段,第一段用平推流反应器,第二段改为全混流反应器,则能提高生产效率和产品得率。

#### 4 生物精炼的产业化实践与探索

在木质生物质的三大组分中,应用最为广泛的是纤维素,可作为纤维素材料或水解为葡萄糖作为进一步制备化学品的原料;其次是半纤维素,主要用途是水解为寡聚糖或单糖,作为制备低聚木糖、木糖醇、阿拉伯糖或糠醛等大宗化学品的原料;木质素应用广度相比而言需要进一步的开发和拓展。半纤维

素与纤维素相比,具结构高度无序,易溶于碱,在酸条件下水解也相对容易,分离过程对纤维素结构和性能影响较小,特别是在热水抽提、稀碱溶解、稀酸水解等半纤维素分离工艺成熟简单,成本低的情况下,以纤维素或半纤维素为主要应用目标的生物精炼实践中,基本思路是“Hemicellulose-first”策略,而其中又以木糖型生物质原料为主<sup>[92]</sup>,通过进一步转化提高整体资源利用效率和经济性。目前也有相关企业和研究单位在生物精炼方面进行了工业实践,并取得了较好的经济社会效益。

#### 4.1 溶解浆联产木糖醇或糠醛

制浆造纸是利用木质生物质资源历史最悠久的行业。加拿大工程院院士 Adriaan van Heiningen<sup>[15]</sup>首先提出了“将现有的硫酸盐制浆厂转变为林产品生物精炼联合企业(Integrated Forest Products Biorefinery, IFBR)”的概念和构想,国内也对生物精炼技术与传统制浆造纸工业的有机结合进行了相关研究<sup>[93]</sup>。

Hemicellulose-first 策略已经广泛应用于制备溶解浆,常规的制备溶解浆方法是在蒸煮之前增加水解工艺,即预水解硫酸盐法或亚硫酸盐的多级蒸煮,国内外的多级蒸煮工艺多采用以无机酸为催化剂、间歇式的蒸煮工艺。由于无机酸的加入,此法对纤维素有较强的负面作用,而且对预水解设备的耐腐蚀性有较高的要求,间歇的生产方式还无法保持连续化生产。山东太阳纸业采用无酸连续预水解、连续蒸煮的方式,提高了生产效率,同时减少了无机酸对纤维素的降解和设备的腐蚀。对预水解的水解液进行酸水解,再对水解液脱色、离子交换纯化、浓缩、结晶处理得木糖;对木糖经过溶解、加氢、脱色纯化、结晶处理得木糖醇。也可浓缩预水解的水解液至一定浓度,再加入硫酸催化剂,催化脱水一步反应生产糠醛。

#### 4.2 柠檬酸联产木糖醇和阿拉伯糖

安徽丰原生物目前是世界上最大的柠檬酸生产企业。经不断研发,该企业将柠檬酸生产原料成功由淀粉扩展到非粮生物质,有效提高了产能,降低了成本,增加了企业竞争力。该企业将分离出的半纤维素用于生产木糖醇和 L-阿拉伯糖,对剩余固体进行汽爆处理,然后收集汽爆后的物料,并进行固液分离,再对分离所得固相进行酶解或酸解,将纤维素部分转化为可发酵的糖,再将剩余残渣磺化制备木质素磺酸盐。也可碱性蒸煮剩余固体,然后固液分离,所得的液相经膜分离后,回收碱液以重复利用,膜分

离后的黑液经磺化后制备磺化木质素,纤维素部分经过酶催化水解制成可发酵的糖。

#### 4.3 低聚木糖联产纤维素乙醇和木质素

山东龙力生物公司率先实现了对玉米芯“吃干榨净”式的综合利用。该公司先通过有机稀酸法或蒸气爆破法提取半纤维素组分,用于生产高附加值功能糖,将剩余固体中的纤维素糖化发酵生产燃料乙醇,最后的剩余残渣主要为木质素,该木质素在新材料领域有广泛的应用。在原有玉米芯产业链的基础上,龙力公司持续优化联产工艺,现已开发出高纯度低聚木糖、木糖、木糖醇、阿拉伯糖、纤维素乙醇和高纯度木质素等系列生物质产品,取得了很好的木质生物质多级资源化利用示范效应。

#### 4.4 糠醛联产乙醇

济南圣泉公司的主导产品是糠醛和呋喃树脂。该公司通过全面创新,实现了木质生物质全组分综合利用。对木质生物质进行酸水解,分离后得到戊糖溶液和剩余固体,戊糖溶液可用于生产传统的糠醛,也可以生产其他高附加值产品;用碱溶液处理剩余固体,从而提取碱木质素;使用纤维素酶对碱溶液处理得到的碱解残渣进行酶解,得到葡萄糖溶液作为纤维素乙醇的糖原料,酶解残渣可经碱液处理后再次酶解。上述方法提高了纤维素酶解的转化率,实现了对木质纤维素生物质资源的综合利用。

#### 4.5 车用燃料联产化学品

河南省科学院联合厦门大学开发了“生物质清洁水解制备车用燃料联产化学品”成套技术。该技术首创了非水溶性碱性氧蒸煮分离木质素技术工艺体系,实现了纤维素和木质素的清洁高效分离。该技术先在稀酸条件下对半纤维素进行水解制备糠醛产品,然后是在弱碱性的条件分离剩余残渣中的木质素。开发的固体碱-活性氧脱木质素技术避免使用传统强酸强碱等腐蚀性化学药品,全程无硫无钠,无毒无臭,所用催化剂实现回收利用。所得的纤维素通过超低酸一锅法醇解工艺制备乙酰丙酸酯燃料。分离的木质素开发制备生物肥料和表面活性剂产品。该工艺技术实现了生物质组分的综合利用。

## 5 结论

基于生物精炼的组分分离技术与基于纤维素乙醇的预处理技术,既有交叉重叠之处,又侧重点不尽相同。本文首先对二者的概念进行了辨析,在此基础上,进一步围绕基于分级利用的木质生物质组分分离技术进行了综述,并归纳了五种优先分离策略:

纤维素优先分离、木质素优先分离、半纤维素优先分离、木质素和半纤维素优先分离以及纤维素和半纤维素优先分离。由于生物质原料的多样性和内部结构的复杂性, 现有的技术水平还很难实现各组分的清洁高效分离和全组分高值化利用的完全兼顾。一方面, 从工业化应用的角度, 只要能避免转化过程各组间的相互干扰, 同时使得各分离组分以便于利用的形式存在, 也不必力求各组分完全、无损的分离。另一方面也需注意, 只有在完全、无损的组分分离技术之上, 才能有效而全面地对木质生物质的超微结构和键合机制进行更为深入研究。当然, 也只有基于超微结构乃至分子层面的研究, 才能为生物质组分分离技术提供理论支撑与指导。

### 参考文献

- [1] Cherubini F. *Energy Convers. Manage.*, 2010, 51(7): 1412.
- [2] Menon V, Rao M L. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, 38(4): 522.
- [3] Isikgor F, Becer C R. *Polym. Chem.*, 2015, 6(25): 4497.
- [4] Biermann C J. *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2nd ed. Oxford: Academic Press, 1996. 1.
- [5] Lee J. J. *Biotechnol.*, 1997, 56(1): 1.
- [6] Zhang Y H P. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, 35(5): 367.
- [7] Christopher L, Clark J H, Kraus G A. *Integrated Forest Biorefineries*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012. 1.
- [8] Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee Y, Holtzapple M, Ladisch M. *Bioresour. Technol.*, 2005, 96(6): 673.
- [9] Yang B, Wyman C E. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2008, 2(1): 26.
- [10] Kumar P, Barrett D M, Delwiche M J, Stroeve P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48(8): 3713.
- [11] Gregg D, Saddler J N. *A Techno-Economic Assessment of the Pretreatment and Fractionation Steps of a Biomass-to-Ethanol Process*. Seventeenth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. Springer. 1996. 711.
- [12] Zhang W, Sathitsuksanoh N, Barone J R, Renneckar S. *Bioresour. Technol.*, 2016, 199: 148.
- [13] Rollin J A, Zhu Z G, Sathitsuksanoh N, Zhang Y H P. *Biotechnol. Bioeng.*, 2011, 108(1): 22.
- [14] FitzPatrick M, Champagne P, Cunningham M F, Whitney R A. *Bioresour. Technol.*, 2010, 101(23): 8915.
- [15] Van Heiningen A. *Pulp Pap. Can.*, 2006, 107(6): 38.
- [16] Yoon S H, Van Heiningen A. *Tappi J.*, 2008, 7(7): 22.
- [17] Chundawat S P, Beckham G T, Himmel M E, Dale B E. *Annu. Rev. Chem. Biomol.*, 2011, 2: 121.
- [18] da Costa Lopes A M, João K G, Morais A R C, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. *Sustain. Chem. Processes*, 2013, 1(1): 1.
- [19] Smith E L, Abbott A P, Ryder K S. *Chem. Rev.*, 2014, 114(21): 11060.
- [20] Mäki-Arvela P, Anugwom I, Virtanen P, Sjöholm R, Mikkola J. *Chem. Ind. Crops Prod.*, 2010, 32(3): 175.
- [21] Mora-Pale M, Meli L, Doherty T V, Linhardt R J, Dordick J S. *Biotechnol. Bioeng.*, 2011, 108(6): 1229.
- [22] Brandt A, Gräsvik J, Hallett J P, Welton T. *Green Chem.*, 2013, 15(3): 550.
- [23] Vancov T, Alston A S, Brown T, McIntosh S. *Renewable Energy*, 2012, 45: 1.
- [24] Zakrzewska M E, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. *Chem. Rev.*, 2010, 111(2): 397.
- [25] Yang D, Zhong L X, Yuan T Q, Peng X W, Sun R C. *Ind. Crops Prod.*, 2013, 43: 141.
- [26] da Silva S P M, da Costa Lopes A M, Roseiro L B, Bogel-Lukasik R. *RSC Adv.*, 2013, 3(36): 16040.
- [27] da Costa Lopes A M, João K G, Rubik D F, Bogel-Lukasik E, Duarte L C, Andreus J, Bogel-Lukasik R. *Bioresour. Technol.*, 2013, 142: 198.
- [28] Lan W, Liu C F, Sun R C. *J. Agric. Food. Chem.*, 2011, 59(16): 8691.
- [29] Zhang P, Dong S J, Ma H H, Zhang B X, Wang Y F, Hu X M. *Ind. Crops Prod.*, 2015, 76: 688.
- [30] Leskinen T, King A W, Kilpeläinen I, Argyropoulos D S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50(22): 12349.
- [31] Leskinen T, King A W, Kilpeläinen I, Argyropoulos D S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52(11): 3958.
- [32] Verda P, Brandt A, Hallett J P, Ray M J, Welton T. *Green Chem.*, 2014, 16(3): 1617.
- [33] Morais A R C, Pinto J V, Nunes D, Roseiro L B, Oliveira M C, Fortunato E, Bogel-Lukasik R. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, 4(3): 1643.
- [34] da Costa Lopes A M, Brenner M, Falé P, Roseiro L B, Bogel-Lukasik R. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, 4(6): 3357.
- [35] Barakat A, Rouau X. *Biotechnol. Biofuels*, 2014, 7(1): 138.
- [36] Chuertor S, Luque R, Barron C, Solhy A, Rouau X, Barakat A. *Green Chem.*, 2015, 17(2): 926.
- [37] Van den Bosch S, Schutyser W, Vanholme R, Driessen T, Koelewijn S F, Renders T, De Meester B, Huijgen W, Dehaen W, Courtin C. *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8(6): 1748.
- [38] Schutyser W, Van den Bosch S, Renders T, De Boe T, Koelewijn S F, Dewaele A, Ennaert T, Verkinderen O, Goderis B, Courtin C. *Green Chem.*, 2015, 17(11): 5035.
- [39] Van den Bosch S, Schutyser W, Koelewijn S F, Renders T, Courtin C, Sels B. *Chem. Commun.*, 2015, 51(67): 13158.
- [40] Anderson E M, Katahira R, Reed M, Resch M G, Karp E M, Beckham G T, Román-Leshkov Y. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, 4(12): 6940.
- [41] Huang X M, Gonzalez O M M, Zhu J D, Korányi T I, Boot M D, Hensen E J. *Green Chem.*, 2017, 19(1): 175.
- [42] Renders T, Schutyser W, Van den Bosch S, Koelewijn S F, Vangeel T, Courtin C M, Sels B F. *ACS Catal.*, 2016, 6(3): 2055.
- [43] Shuai L, Amiri M T, Questell-Santiago Y M, Héroguel F, Li Y D, Kim H, Meilan R, Chapple C, Ralph J, Luterbacher J S. *Science*, 2016, 354(6310): 329.
- [44] Motagamwala A H, Won W, Maravelias C T, Dumesic J A. *Green Chem.*, 2016, 18(21): 5756.



- [45] Lee S H , Doherty T V , Linhardt R J , Dordick J S. *Biotechnol. Bioeng.* , 2009 , 102( 5 ) : 1368.
- [46] Fu D B , Mazza G , Tamaki Y. *J. Agric. Food. Chem.* , 2010 , 58( 5 ) : 2915.
- [47] Tan S S , MacFarlane D R , Upfal J , Edye L A , Doherty W O , Patti A F , Pringle J M , Scott J L. *Green Chem.* , 2009 , 11( 3 ) : 339.
- [48] Pinkert A , Goetze D F , Marsh K N , Pang S S. *Green Chem.* , 2011 , 13( 11 ) : 3124.
- [49] Achiniu E C , Howard R M , Li G Q , Gracz H , Henderson W A. *Green Chem.* , 2014 , 16( 3 ) : 1114.
- [50] Castro M C , Arce A , Soto A , Rodríguez H. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 2015 , 54( 39 ) : 9605.
- [51] Phan L , Chiu D , Heldebrandt D J , Huttenhower H , John E , Li X W , Pollet P , Wang R Y , Eckert C A , Liotta C L , Jessop P G. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 2008 , 47( 3 ) : 539.
- [52] Blasucci V , Dilek C , Huttenhower H , John E , Llopis-Mestre V , Pollet P , Eckert C A , Liotta C L. *Chem. Commun.* , 2009 , ( 1 ) : 116.
- [53] Domínguez de María P. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* , 2014 , 89( 1 ) : 11.
- [54] Anugwom I , Mäki-Arvela P , Virtanen P , Willför S , Sjöholm R , Mikkola J P. *Carbohydr. Polym.* , 2012 , 87( 3 ) : 2005.
- [55] Anugwom I , Eta V , Virtanen P , Mäki-Arvela P , Hedenström M , Hummel M , Sixta H , Mikkola J P. *ChemSusChem* , 2014 , 7( 4 ) : 1170.
- [56] Hou X D , Smith T J , Li N , Zong M H. *Biotechnol. Bioeng.* , 2012 , 109( 10 ) : 2484.
- [57] Zhang C W , Xia S Q , Ma P S. *Bioresour. Technol.* , 2016 , 219 : 1.
- [58] Zhang Y H P , Ding S Y , Mielenz J R , Cui J B , Elander R T , Laser M , Himmel M E , McMillan J R , Lynd L R. *Biotechnol. Bioeng.* , 2007 , 97( 2 ) : 214.
- [59] Zhang Y H P , Zhu Z , Rollin J , Sathitsuksanoh N. *Advances in Cellulose Solvent-and Organic Solvent-Based Lignocellulose Fractionation ( COSLIF )*. *Cellulose Solvents: For Analysis , Shaping and Chemical Modification*. Chapter 20 , 2010. 365. DOI: 10.1021/bk-2010-4033.ch020.
- [60] Li M F , Fan Y M , Xu F , Sun R C , Zhang X L. *Ind. Crops Prod.* , 2010 , 32( 3 ) : 551.
- [61] Papatheofanous M , Billa E , Koullas D , Monties B , Koukios E. *Bioresour. Technol.* , 1995 , 54( 3 ) : 305.
- [62] Jung Y H , Kim I J , Kim H K , Kim K H. *Bioresour. Technol.* , 2013 , 132 : 109.
- [63] Shuai L , Yang Q , Zhu J Y , Lu F C , Weimer P , Ralph J , Pan X J. *Bioresour. Technol.* , 2010 , 101( 9 ) : 3106.
- [64] Cai C M , Zhang T , Kumar R , Wyman C E. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* , 2014 , 89( 1 ) : 2.
- [65] Tunc M S , Chheda J , van der Heide E , Morris J , van Heiningen A. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 2013 , 52( 36 ) : 13209.
- [66] Kim D Y , Kim Y S , Kim T H , Oh K K. *Bioresour. Technol.* , 2016 , 199 : 121.
- [67] Kim D Y , Um B H , Oh K K. *Appl. Biochem. Biotechnol.* , 2015 , 176( 5 ) : 1445.
- [68] Sun S N , Cao X F , Sun S L , Xu F , Song X L , Sun R C , Jones G L. *Biotechnol. Biofuels* , 2014 , 7( 1 ) : 116.
- [69] Vallejos M E , Zambon M D , Area M C , da Silva Curvelo A A. *Ind. Crops Prod.* , 2015 , 65 : 349.
- [70] Cabeza A , Piqueras C , Sobrón F , García-Serna J. *Bioresour. Technol.* , 2016 , 200 : 90.
- [71] Chen H Z , Liu L Y. *Bioresour. Technol.* , 2007 , 98( 3 ) : 666.
- [72] Nguyen T Y , Cai C M , Kumar R , Wyman C E. *ChemSusChem* , 2015 , 8( 10 ) : 1716.
- [73] Klamrassamee T , Champreda V , Reunglek V , Laosiripojana N. *Bioresour. Technol.* , 2013 , 147 : 276.
- [74] Klamrassamee T , Champreda V , Wiyaratn W , Laosiripojana N. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* , 2015 , 6( 2 ) : 134.
- [75] vom Stein T , Grande P M , Kayser H , Sibilla F , Leitner W , de María P D. *Green Chem.* , 2011 , 13( 7 ) : 1772.
- [76] Grande P M , Viell J , Theyssen N , Marquardt W , de María P D , Leitner W. *Green Chem.* , 2015 , 17( 6 ) : 3533.
- [77] Grande P M. *Doctorial Dissertation of Hochschulbibliothek der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen*. 2014.
- [78] Zhang M J , Qi W , Liu R , Su R X , Wu S M , He Z M. *Biomass Bioenergy* , 2010 , 34( 4 ) : 525.
- [79] Zhu J Y , Pan X J , Wang G S , Gleisner R. *Bioresour. Technol.* , 2009 , 100( 8 ) : 2411.
- [80] Iakovlev M , van Heiningen A. *ChemSusChem* , 2012 , 5( 8 ) : 1625.
- [81] Morales L O , Iakovlev M , Martin-Sampedro R , Rahikainen J L , Laine J , van Heiningen A , Rojas O J. *Bioresour. Technol.* , 2014 , 161 : 55.
- [82] Yawalata D , Paszner L. *Holzforschung* , 2004 , 58( 1 ) : 7.
- [83] Hundt M , Engel N , Schnitzlein K , Schnitzlein M G. *Bioresour. Technol.* , 2014 , 166 : 411.
- [84] Hundt M , Engel N , Schnitzlein K , Schnitzlein M G. *Chem. Eng. Res. Des.* , 2016 , 107 : 13.
- [85] Zhu J J , Zhu Y Y , Jiang F X , Xu Y , Ouyang J , Yu S Y. *Carbohydr. Res.* , 2013 , 382 : 52.
- [86] Gould J M. *Biotechnol. Bioeng.* , 1985 , 27( 6 ) : 893.
- [87] Su Y , Du R , Guo H , Cao M , Wu Q , Su R , Qi W , He Z. *Food Bioprod. Process.* , 2015 , 94 : 322.
- [88] Ruiz R , Scarlata C , Sluiter J , Templeton D , Crocker D. *NREL Technical Report* , 2011.
- [89] Wijaya Y P , Putra R D D , Widyaya V T , Ha J M , Suh D J , Kim C S. *Bioresour. Technol.* , 2014 , 164 : 221.
- [90] Källdström M , Meine N , Farès C , Rinaldi R , Schüth F. *Green Chem.* , 2014 , 16( 5 ) : 2454.
- [91] Hayes D J , Fitzpatrick S , Hayes M H , Ross J R. *Biorefineries—Industrial Processes and Product* , 2006 , 139.
- [92] 蒋建新( Jiang J X ). *木糖型生物质炼制原理与技术( The principle an technology of the biorefinery of xylose-type biomass )*. 北京: 科学出版社( Beijing: Science Press ) , 2013.
- [93] 沈爱民( Shen A M ). *生物质精炼技术与传统制浆造纸工业( Biorefinery technologies and the traditional pulp and papermaking industry )*. 北京: 中国科学技术出版社( Beijing: Scientific Technology Press of China ) , 2013. 1.